



ONO-112

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Tadashi HARA, et al.

Serial No.: 10/797,060

Group:

Filed: March 11, 2004

Examiner:

FOR: PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR

Date: May 25, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Arlington, VA 22313-1450

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119

Sir:

Applicants are enclosing herewith the following  
certified priority documents for use in claiming priority of the  
same under 35 U.S.C. §119:

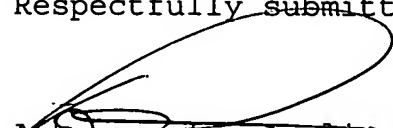
Japanese Application No. 2003-068737, filed March 13,  
2003.

Japanese Application No. 2003-191397, filed July 3,  
2003.

Japanese Application No. 2003-206867, filed August 8,  
2003.

Applicants hereby claim priority of the above.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants  
Robert L. Haines  
Reg. No. 35,533

SHERMAN & SHALLOWAY  
P.O. BOX 788  
Alexandria, Virginia 22313  
(703) 549-2282

HARA AL  
SN 10/797060  
ONO-112

F-20

米

③-1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

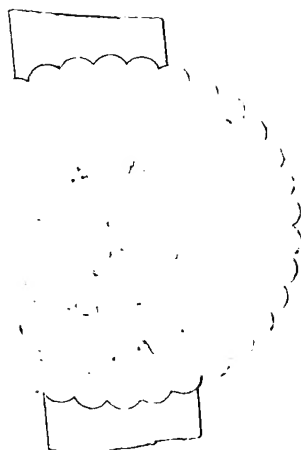
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月13日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-068737  
[ST. 10/C]: [JP 2003-068737]

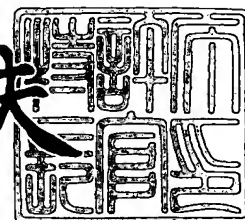
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社トクヤマ  
株式会社トクヤマデンタル



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2004年 5月11日

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3038991

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKP030332

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号 株式会社トクヤマ  
デンタル内

【氏名】 原 忠司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下妻市下妻戊 2 8 6 - 2 グリーンアルス B 2 0  
2

【氏名】 鈴木 健

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市春日 2 - 3 2 - 9 ウエストカーサ A - 1  
0 6

【氏名】 嶋田 るみ子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号 株式会社トクヤマ  
デンタル内

【氏名】 風間 秀樹

【特許出願人】

【代表出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代表者】 中原 茂明

【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

## 【特許出願人】

【識別番号】 391003576  
【氏名又は名称】 株式会社トクヤマデンタル  
【代表者】 木田 泰次

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光重合開始剤

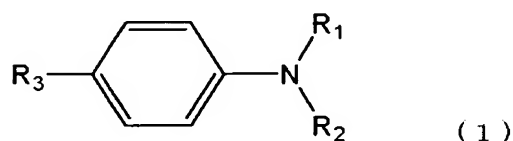
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)  $\alpha$ -ジケトン化合物、(B) アミン化合物、及び (C) トリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物からなる光重合開始剤。

【請求項 2】 (B) アミン化合物として、(B 1) 芳香族アミン化合物と (B 2) 脂肪族アミン化合物の双方を含む、請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 3】 (B) アミン化合物として、下記一般式 (1) で示される芳香族アミン化合物を含む、請求項 1 又は 2 記載の光重合開始剤。

【化 1】



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $R_3$  は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基である。)

【請求項 4】 請求項 1～3 記載の光重合開始剤、(D) 酸性基を有さないラジカル重合性単量体及び (E) 無機充填剤を含む 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトレジスト材料、印刷製版材料、ホログラム材料、特に歯科用材料に有用な新規な光重合開始剤並びにこれを配合した 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジンに関する。さらに詳しくは、環境光に対しては安定であるが、ハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器の光照射により、著しく短時間で速やかに重合が完結し、より高い硬化体物性を得られる光重合開始剤並びに 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジンを提供するものである。

【0002】

**【従来の技術】**

光照射によりラジカルまたはイオン種を発生し、重合性の不飽和化合物または環状化合物を重合させる光重合開始剤に関しては、種々の提案がなされている。一般的には、光を吸収しそれ自身が分解して重合活性種を生成する化合物や、さらに適当な増感剤を組み合わせた系が広く検討され、使用されている。

**【0003】**

前者の例としては、アシルフォスフィンオキサイド化合物や $\alpha$ -ジケトン化合物が知られており、後者の例としては $\alpha$ -ジケトン化合物と第3級アミン化合物との組み合わせがよく知られ、特に歯科用材料の分野で有用に用いられている。例えば、歯科用材料の分野では、当該光重合開始剤は、コンポジットレジンと呼ばれる（メタ）アクリル酸エステル系単量体および無機フィラー（充填材）を主成分とするペースト状組成物に添加し、該コンポジットレジンに光重合性のものとするために用いられる。当該コンポジットレジンにペーストの状態に歯牙の充填や成形を行った後に歯科用の光照射器等により光を照射して硬化させて使用される（以下、重合硬化させるために照射する光を「照射光」ともいう。一般にこのような照射は100～1500 mW/cm<sup>2</sup>の光源を用い、0～10 mm程度の距離から行う）。具体的には、歯科診療室内で上記ペースト状組成物を修復すべき歯牙の窩洞に充填し、歯牙の形に形成した後に、専用の光照射器を用いて照射光を照射して重合硬化させたり、あるいは歯科技工所内において上記組成物を石膏模型上で修復すべき歯牙の形に築製し、これを光照射により重合硬化させてから硬化体を得、ついで歯科医院において、これを歯科用接着剤を用いて歯質に接着させる等の方法により歯の修復が行われている（例えば、非特許文献1）。

**【0004】**

しかしながら、上記の $\alpha$ -ジケトン化合物と第3級アミン化合物とを組み合わせる光重合開始剤として用いた場合には、充填や築盛等の操作をしている間にペーストの粘度が上昇してしまい、操作が困難になってしまうという問題があった。

**【0005】**

この操作性低下の問題は、光重合開始剤として使用されているカンファーキノ

ンおよびジメチル安息香酸エチルエステルに代表される第3級アミン化合物の組み合わせが、弱い光に対しても高い活性を有するため、口腔内を照らすデンタルライトあるいは蛍光灯のような室内灯等の光等（これらの光を以後「環境光」と呼ぶ。一般には、10000ルクス以下であり、照射光の数%にも満たない。）に感応してしまい硬化が開始するのが原因である。このような現象は、光重合開始剤の添加量を減らしたり重合禁止剤を添加すれば回避することが出来る。

#### 【0006】

しかしながら、このような方法を適用した場合には、照射光を従来と同程度の時間照射しても十分な硬化が起こらずに強度が低下したり、硬化体の表面近傍に未重合モノマーが多量に残ってしまうという問題がしばしば起こる。このため、重合硬化を十分進行させるためには照射光の照射時間を長くする必要がある。しかしながら、上記コンポジットレジンは患者の口腔内で使用されることが多く、照射時間を長く取るとは操作に時間がかかるだけでなく、患者にも多大な負担を強いという問題があった。

#### 【0007】

即ち、上記従来の光重合開始剤を用いたペースト状組成物では、環境光に対する安定性と照射光に対する反応活性のバランスを取ることが困難、即ち環境光程度の弱い光では硬化が起こらず、他方、歯科用の光照射器等によって強い光照射を行うと急速に硬化するものを得ることはできなかった。

#### 【0008】

このような問題を解決すべく、 $\alpha$ -ジケトン化合物と第3級アミン化合物の組み合わせ以外の光重合開始剤が種々検討されており、例えば、（メタ）アクリレート系重合性単量体、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤及びアミン化合物を含んでなる光硬化性歯科用材料が知られている（例えば、特許文献1）。上記歯科用材料は、十分な環境光安定性と高い硬化体物性を有するものの、硬化に要する光照射時間は従来の光硬化性歯科用材料と同程度であり、更なる短時間化に対する要求を満たすものではなかった。また、重合開始剤成分として、アリルヨードニウム塩、増感剤及び電子供与体を用いることも知られている（例えば、特許文献2）。この光重合開始剤を用いた組成物は重合硬化に要する照射光照



射時間が従来に比べて短時間になっている。しかしながら、歯科治療に要する時間を短くするために、更なる短時間での硬化が望まれている。また、当該光重合開始剤を用いた場合には、環境光安定性には大きな改善は見られていない。

#### 【0009】

一方、トリハロメチル基で置換された s-トリアジン化合物は光照射により酸を発生する化合物であり、従来、光カチオン重合の重合開始剤として用いられてきたが、近年では、他の成分と組み合わせてラジカル重合の開始剤として用いられ始めている。例えば、アリールボレート化合物、トリハロメチル基で置換された s-トリアジン化合物等の光酸発生剤及び可視光に吸収を有する色素からなるラジカル重合開始剤が提案されている（例えば、特許文献 3、4）。

#### 【0010】

これら光重合開始剤においては、光酸発生剤が分解して酸を生じ、この酸がアリールボレート化合物を分解して活性ラジカル種を生じ、重合を生起する。アリールボレート化合物の分解によって生じる活性ラジカル種は極めて重合活性が高く、従来のラジカル重合開始剤に比して、酸素による重合阻害を受け難く、また、硬化時間も短く、さらに弱い光に対しても十分な活性を有するとの利点があり、歯科用の接着材用としては極めて有用である。

#### 【0011】

しかしながら、弱い光に対しても十分な活性を有するということは、逆に、環境光に対する安定性が低いということであり、このような光重合開始剤を歯科用コンポジットレジン用の光重合開始剤として用いることはあまり望ましくはない。

#### 【非特許文献 1】

細田裕康編、「光重合型コンポジットレジンの基礎と臨床」、日本歯科出版、昭和 61 年 2 月 10 日、p. 9-20

#### 【特許文献 1】

特開 2000-16910 号公報

#### 【特許文献 2】

米国特許第 5545676 号明細書

**【特許文献 3】**

特開平 1-138204 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 9-3109 号公報

**【0012】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、環境光（弱い光）に対しては高い安定性を有し、しかもハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器による強い光照射により、著しく短時間で重合が完結し、尚且つ良好な硬化体物性を得られる歯科用コンポジットレジン用として有用な新規の光重合開始剤を提供することを目的とする。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。その結果、トリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物を  $\alpha$ -ジケトン化合物及びアミン化合物に添加することで、著しく重合活性が向上し、照射光により極めて短時間で重合が完結することを見出した。そしてこれにより、同じ重合活性（硬化速度）を得るためには相対的に  $\alpha$ -ジケトンの量を少なくすることが可能となり、よって  $\alpha$ -ジケトン化合物の添加量を従来よりも少量にすることが可能になるため、照射光に対して同じ重合活性を有する場合には、相対的な環境光安定性を向上させることが可能であり、逆に環境光安定性を同程度とした場合には、極めて高速で重合させ得ることを見出し、本発明を提案するに至った。

**【0014】**

即ち、本発明は（A） $\alpha$ -ジケトン化合物、（B）アミン化合物、及び（C）トリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物からなる光重合開始剤である。更に、重合性単量体、無機充填剤及び上記光重合開始剤を含んでなる 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジンが提供される。

**【0015】****【発明の実施形態】**

本発明の光重合開始剤に用いる（A）成分の  $\alpha$ -ジケトン化合物としては公知

の化合物が何ら制限なく使用できる。上記  $\alpha$ -ジケトン化合物を具体的に例示すると、カンファーキノン、カンファーキノンカルボン酸、カンファーキノンスルホン酸等のカンファーキノン類；ジアセチル、アセチルベンゾイル、2, 3-ペンタジオン、2, 3-オクタジオン、9, 10-フェナンスレンキノン、アセナフテンキノン等を挙げることができる。

#### 【0016】

使用する  $\alpha$ -ジケトン化合物は、重合に用いる光の波長や強度、あるいは（B）成分で示されるアミン化合物及び（C）成分で示されるトリアジン化合物の種類や量によって適宜選択して使用すればよく、単独または2種以上を混合して使用することもできるが、一般的にはカンファーキノン類が好適に使用され、特にカンファーキノンが好ましい。また、添加量も組み合わせる他の成分や重合性単量体の種類によって異なるが、通常は重合性単量体100重量部に対して0.01～10重量部、より好ましくは0.03～5重量部の範囲である。配合量が多いほど照射光による硬化時間が短くなり、他方、少ないほど環境光安定性に優れる。

#### 【0017】

本発明の重合開始剤における（B）成分であるアミン化合物としては公知の化合物が何ら制限なく使用でき、第1級アミン、第2級アミン及び第3級アミンを挙げることができるが、一般的には臭気等の観点から第3級アミン化合物が好ましい。これらのアミン化合物としては、窒素原子に1つ以上の芳香族基が直接結合したアミン化合物（以下、芳香族アミン化合物とも呼ぶ）と窒素原子に直接結合した芳香族基を有さないアミン化合物（以下、脂肪族アミン化合物とも呼ぶ）が挙げられる。

#### 【0018】

上記芳香族アミン化合物としては公知の芳香族アミン化合物が何ら制限なく使用でき、具体的には、アニリン、トルイジン等の芳香族第1級アミン化合物；N-メチルアニリン、N-メチルー-p-トルイジン等の芳香族第2級アミン化合物；N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジベンジルアニリン、N, N-ジメチルー-p-トルイジン、N, N-ジエチルー-p-トルイジン、N, N-ジ（ $\beta$ -ヒド

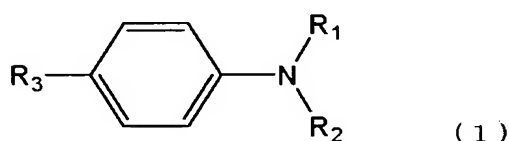
ロキシエチル) - p-トルイジン、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミル等の第3級アミン化合物を挙げることができる。

### 【0019】

これらの中でも、歯科用として使用することを考慮すると、臭気等の点から第3級芳香族アミン化合物類が好ましい。さらに、高い重合活性を示し、環境光に対する安定性と照射光による短時間での重合硬化性を維持し、尚且つ高い硬化体物性を発現させることが可能な点で、下記一般式(1)で示される芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

### 【0020】

#### 【化2】



### 【0021】

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は各々独立に、炭素数1～6のアルキル基であり、R<sub>3</sub>は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基である。)

一般式(1)中、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は各々独立に、炭素数1～6のアルキル基であるが、好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。該アルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基を挙げることができる。

### 【0022】

また、一般式(1)中、R<sub>3</sub>は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であるが、好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。当該アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基を挙げることができる。

### 【0023】

上記式で示される芳香族アミン化合物を具体的に例示すると、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチルー p-トルイジン、N, N-ジエチルー p-トル

イジン等である。

#### 【0024】

また、本発明で好適に使用される脂肪族アミン化合物を具体的に例示すると、  
n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン等の脂肪族第1級アミン化合物；ジブチルアミン等の脂肪族第2級アミン化合物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等の脂肪族第3級アミン化合物などを挙げるができるが、好ましくは脂肪族第3級アミン化合物であり、さらに好ましくはN，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等のラジカル重合性官能基を有する第3級脂肪族アミン化合物である。

#### 【0025】

これらアミン化合物はいずれを用いても良く、また異なる種類のアミン化合物を併用しても良いが、少なくとも1種の芳香族アミン化合物を用いることが好ましく、さらには、1種または2種以上の芳香族アミン化合物と1種または2種以上の脂肪族アミン化合物を併用することが特に好ましい。芳香族アミン化合物と脂肪族アミン化合物とを併用することにより、芳香族アミン化合物のみを使用した場合よりも、硬化体を太陽光等の紫外光に暴露した時に着色が低減され、また、脂肪族アミン化合物のみを使用した場合よりも硬化速度を速くすることができる。

#### 【0026】

最も好ましくは、前記一般式(1)で示される芳香族第3級アミン化合物と、ラジカル重合性官能基を有する第3級脂肪族アミン化合物との組み合わせである。

#### 【0027】

本発明の光重合開始剤における、アミン化合物の割合は、通常は重合性単量体100重量部に対して0.01～10重量部であり、より好ましくは0.02～5重量部である。また、上記のように芳香族アミン化合物及び脂肪族アミン化合物を併用する際には、その配合比は特に制限されないが、好ましくはその配合比

は、重量比で芳香族アミン：脂肪族アミン＝1：99～99：1であり、より好ましくは3：97～97：3の範囲である。

### 【0028】

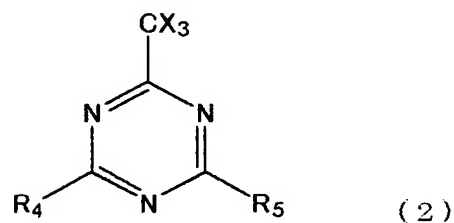
本発明の重合開始剤における第3の成分は、(C)トリハロメチル基により置換されたs-トリアジン化合物である。該トリアジン化合物は一般的に光酸発生剤として知られており、光カチオン重合開始剤の1成分としてしばしば用いられるが、 $\alpha$ -ジケトン化合物とアミン化合物よりなる一般的な光重合開始剤に該トリアジン化合物を添加することでラジカル重合活性が著しく向上する（硬化時間が短くなる）ことは予想外のことである。

### 【0029】

本発明の上記トリアジン化合物としては公知の化合物が何ら制限なく使用できる。特に好ましいトリアジン化合物を一般式で示すと下記一般式(2)で表される。

### 【0030】

#### 【化3】



### 【0031】

(式中、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は置換あるいは未置換のアルキル基、置換あるいは未置換のアリール基、置換あるいは未置換のアルケニル基、及び置換あるいは未置換のアルコキシ基であり、Xはハロゲン原子である。)

上記一般式(2)中、Xで表されるハロゲン原子は塩素、臭素、ヨウ素の各ハロゲン原子が好適に使用されるが、塩素原子が置換したトリクロロメチル基を有する化合物を用いるのが一般的である。

### 【0032】

上記置換あるいは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の未置換のアルキル基；トリクロロメチル基、トリブロモメチ

【 0 0 3 3 】

出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 8 9 9 1

ル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - ジメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4, 5 - トリメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン等を挙げることができる。

#### 【0034】

上記トリアジン化合物は1種または2種以上を混合して用いても構わない。また、その添加量は重合性単量体100重量部に対して通常は0.01～10重量部、より好ましくは0.03～5重量部である。

#### 【0035】

本発明の光重合開始剤は重合性単量体を重合させるために用いられるものであり、特に制限なく公知の如何なる光重合性組成物の重合開始剤として用いても良いが、なかでも、環境光安定性と硬化速度が共に優れたものに対する要求が特に強い点で、光重合型の歯科用コンポジットレジンを重合させるために使用することが好ましい。

#### 【0036】

該光重合型の歯科用コンポジットレジンとは、前記したように、ウ蝕等により欠損した歯牙を修復するために用いられる材料であり、一般には、(メタ)アクリレート系の重合性単量体と無機充填材を主成分とし、可視光の照射により重合硬化させるために光重合開始剤が配合されている。また、操作性を良好なものとするために、使用時に混合する必要のない1ペースト型の材料とされているものが多い。

#### 【0037】

以下に、本発明の光重合開始剤を用いた光重合性組成物の代表例である光重合型の歯科用コンポジットレジンをより詳しく説明する。

#### 【0038】

該光重合型の歯科用コンポジットレジンに含まれる重合性単量体としては、酸性基(スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸残基等)を有さない(メタ)アクリレート系の重合性単量体が、硬化速度や硬化体の機械的物性の観点から好適に用いられ、特に、複数の重合性官能基を有する、多官能の(メタ)アクリレート



系重合性単量体が好ましい。当該多官能性の（メタ）アクリレート系重合性単量体としては、公知のものが特に制限なく使用できる。一般に好適に使用されるものを例示すれば、下記（I）～（III）に示されるものが挙げられる。

（I）二官能重合性単量体

（i）芳香族化合物系のもの

2, 2-ビス（メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン（以下、b i s -GMAと略記する）、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（以下、D-2. 6 Eと略記する）、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）-2（4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル）-2（4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーとジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等。

（ii）脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート（以下、3 Gと略記する）、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレ

ート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレートおよびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）のようなジイソシアネート化合物との付加体から得られるジアダクト；1, 2-ビス（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）エチル等。

#### (II) 三官能重合性単量体

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレート及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。

#### (III) 四官能重合性単量体

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物とグリシドールジメタクリレートとの付加体から得られるジアダクト等。

#### 【0039】

これら多官能の（メタ）アクリレート系重合性単量体は、必要に応じて複数の種類のものを併用しても良い。

#### 【0040】

さらに、必要に応じて、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソ

プロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等の単官能の（メタ）アクリレート系単量体や、上記（メタ）アクリレート系単量体以外の重合性単量体を用いても良い。

#### 【0041】

なお、本発明の光重合開始剤の必須成分であるアミン化合物は、酸と反応して塩を生じ、重合活性を失う傾向があるため、（メタ）アクリル酸、p-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、10-メタクリロイルオキシデカメチレンマロン酸、2-ヒドロキシエチルハイドロジェンフェニルフォスフェート等の酸性基を有する重合性単量体は、（メタ）アクリレート系単量体等の不純物等として不可避免的に混入してくる場合を除き、できる限り配合しない方が好ましい。なお、一般的な不純物量程度である場合には、前記アミン化合物を多めに使用することで重合活性を維持することが可能である。

#### 【0042】

また、前記無機充填材としては、歯科用コンポジットレジンの充填材として公知の無機充填材が何ら制限なく用いられるが、代表的な無機充填材を例示すれば、石英、シリカ、アルミナ、シリカチタニア、シリカジルコニア、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス等の金属酸化物類が挙げられる。また必要に応じて、ケイ酸塩ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等の歯科用の無機充填材として公知のカチオン溶出性の無機充填材を配合しても良い。これらは一種または二種以上を混合して用いても何ら差し支えない。

#### 【0043】

また、これら無機充填材に重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉碎して得られる粒状の有機-無機複合充填材を用いても良い。

#### 【0044】

これら充填材の粒径は特に限定されず、一般的に歯科用材料として使用されている  $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ （特に好ましくは  $0.01 \sim 5\mu\text{m}$ ）の平均粒径の充填材が目的に応じて適宜使用できる。また、該充填材の屈折率も特に制限さ

れず、一般的な歯科用の無機充填材が有する 1.4 ～ 1.7 の範囲のものが制限なく使用できる。粒径範囲や、屈折率の異なる複数の無機充填材を併用しても良い。

#### 【0045】

さらに、上記充填材の中でもとりわけ球状の無機充填材を用いると、得られる硬化体の表面滑沢性が増し、優れた歯科用コンポジットレジンとなり得る。

#### 【0046】

上記無機充填材は、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理することが、重合性単量体とのなじみを良くし、機械的強度や耐水性を向上させる上で望ましい。表面処理の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。

#### 【0047】

これらの充填材の割合は、使用目的に応じて、重合性単量体と混合したときの粘度（操作性）や硬化体の機械的物性を考慮して適宜決定すればよいが、一般的には重合性単量体 100 重量部に対して 50 ～ 1500 重量部、好ましくは 70 ～ 1000 重量部の範囲で用いられる。

#### 【0048】

また、歯牙の色調に合わせるために顔料、蛍光顔料、染料、紫外線に対する変色防止のために紫外線吸収剤を添加してもよいし、その他、歯科用コンポジットレジン成分として公知の添加剤を、本発明の効果に影響のない範囲で配合しても良い。

#### 【0049】

このような光重合型のコンポジットレジン製造方法は特に限定されず、公知の光重合型コンポジットレジン製造方法に従えばよい。一般的には、遮光

下、配合する各成分を所定量秤とり、均一になるまで混練すればよい。

#### 【0050】

本発明の光重合開始剤を歯科用コンポジットレジジンに配合する際の好適な配合量は、該光重合開始剤を構成する（A）（B）及び（C）成分が前記範囲内にあり、かつその合計量が、重合性単量体 100 重量部に対して、0.01～20 重量部、さらには 0.05～10 重量部、特に好ましくは 0.1～3 重量部の範囲である。

#### 【0051】

本発明の光重合開始剤は上記のような 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジジンにおいて特に好適に使用されるが、重合性単量体と混合した光重合性組成物として、その他の用途にも使用できる。その用途としては特に限定されないが、例えば歯科用の接着剤や義歯床材料、さらにはフォトレジスト材料、印刷製版材料、ホログラム材料等が挙げられる。これら一般的な用途においては、前記（メタ）アクリレート系重合性単量体に加えて、しばしば重合の容易さ、粘度の調節、あるいはその他の物性の調節のために、上記（メタ）アクリレート系重合性単量体以外の他の重合性単量体を混合して重合することも可能である。これら他の重合性単量体を例示すると、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル類；スチレン、ジビニルベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等のスチレンあるいは $\alpha$ -メチルスチレン誘導体；ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジアリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げることができる。これらの重合性単量体は単独または二種以上を一緒に使用することができる。

#### 【0052】

さらに本発明の光重合開始剤を配合した光重合性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の公知の重合開始剤を配合しても良い。当該他の重合開始剤成分としては、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物類；酸化バナジウム（IV）アセチルアセトナート、ビス（マルトラート）オキソバナジウム（IV）等の+IV価又は+V価のバナジウム化合物類；テトラフェニルホウ素ナトリウム、テトラフェニルホウ素トリエタノールアミン塩、テトラ

フェニルホウ素ジメチルー p-トルイジン塩、テトラキス (p-フルオロフェニル) ホウ素ナトリウム、ブチルトリ (p-フルオロフェニル) ホウ素ナトリウム等のアリールボレート化合物類；3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノ) クマリン、7-ヒドロキシ-4-メチル-クマリン等のクマリン系色素類；ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルホスフィンオキサイド、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；2, 4-ジエトキシチオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン誘導体；ベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、p, p'-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体類等が挙げられる。但し、高い環境光安定性を得るためには、アリールボレート化合物類はできる限り少量にした方が良く、また前記アミン化合物として芳香族アミンを配合する場合には有機過酸化物の配合は行わない方が好ましい。

#### 【0053】

また、本発明の光重合開始剤を配合した光重合性組成物にはその性能を低下させない範囲で水、有機溶媒や増粘剤等を添加することも可能である。当該有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、酢酸エチル等があり、増粘剤としてはポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や高分散性シリカが例示される。

#### 【0054】

本発明の光重合開始剤を配合した光重合性組成物を硬化させる際には、カーボンアーク、キセノンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ、LED、蛍光灯、太陽光、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー等の可視光線の光源が何ら制限なく使用される。照射時間は、光源の波長、強度、硬化体の形状や材質によって異なるため、予備的な実験によって予め決定しておけばよい。

## 【0055】

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例で用いた略称と化合物を以下に示す。さらに重合方法、硬化特性（環境光安定性、硬化時間）及び硬化体の機械的強度の測定は以下の方法に従った。

## 【0056】

(A)  $\alpha$ -ジケトン化合物

カンファーキノン (CQ)

## (B1) 芳香族アミン化合物

N, N-ジメチル p-トルイジン (DMPT)

N, N-ジエチル p-トルイジン (DEPT)

N, N-ジメチル安息香酸エチル (DMBE)

## (B2) 脂肪族アミン化合物

N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMEM)

N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート (DEEM)

## (C) トリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物

2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン (TCT)

2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン (MBCT)

2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン (PBCT)

## (D) 重合性単量体

2, 2-ビス [(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル] プロパン (bis-GMA)

2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン (D-2.6E)

トリエチレングリコールジメタクリレート (3G)

1, 6-ビス (メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ) トリメチルオキサン (UDMA)

## (E) 無機充填材

球状シリカ-ジルコニア、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシトリメトキシシラン表面処理物；平均粒径； $0.5\ \mu\text{m}$ （以下、E-1）

球状シリカ-ジルコニア、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシトリメトキシシラン表面処理物；平均粒径； $0.2\ \mu\text{m}$ （以下、E-2）

球状シリカ-チタニア、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシトリメトキシシラン表面処理物；平均粒径； $0.08\ \mu\text{m}$ （以下、E-3）

E-2をbis-GMA/3G=60/40の重合性単量体に分散して重合硬化せしめた後に粉碎したもの；平均粒径； $30\ \mu\text{m}$ （以下、E-4）

## (F) その他

ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（DPI・BC6F5）

ハイドロキノンモノメチルエーテル（HQME）

## (1) 光硬化性コンポジットレジンの調製方法

重合性単量体に対し所定量の光重合開始剤と無機充填材を加え、赤色光下にて均一に攪拌して調製した。

## 【0057】

## (2) 照射光による硬化速度

## (2-1) 無機充填材を含まない場合

直径7mm、高さ1.5mmの孔を有する型に光重合開始剤を溶解した重合性単量体を充填してポリプロピレンフィルムで圧接し、歯科用光照射器（LUX・O・MAX、アケダデンタル社；光出力密度 $1.37\text{mW}/\text{cm}^2$ 。なお距離40mmからの照射では、照射された面は約 $15000\text{Lux}$ であった。）を用い、フィルムから7mmの距離より5秒、10秒、15秒と5秒間隔で照射し、それぞれの照射時間での硬化体の硬さを手で触って以下の基準で評価した。

## 【0058】

○：十分硬化して硬い。

## 【0059】

△：少し硬化しているが柔らかいゲル状。



## 【0060】

×：全く硬化が始まっていない。

## 【0061】

## (2-2) 無機充填材を含む場合

直径10mm、高さ1mmの孔を有する型にペーストを充填してポリプロピレンフィルムで圧接し、歯科用光照射機（トクソーパワーライト、トクヤマデンタル社；光出力密度  $700 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ）をポリプロピレンフィルムに密着して5秒、10秒、15秒と5秒間隔で照射して硬化体を得、この硬化試料を上記（2-1）と同様に評価した。

## 【0062】

## (3) 環境光安定性

ペースト状の硬化性組成物試料の表面が10000ルクスになるように光源と試料との距離を設定した。光源には15W蛍光灯（松下電器製、商品名パルック）を用い、試料表面の照度は、照度計（デジタルルクスマーターFLX-1330、東京硝子器械製）を用いて測定した。作成したペースト状の硬化性組成物を白色練和紙に米粒大に数個採り、試料とした。これらの試料に上記蛍光灯の光を照射しながら、5秒ごとに試料を押しつぶし、試料内部が固まり始めた時間を計測した。この時間が長いほど環境光安定性に優れ、良好な操作余裕時間を得ることができる。

## 【0063】

## (4) 硬化体の機械的強度の測定

## (4-1) 硬化体の硬度（ヴィッカース硬度）

## (i) 無機充填材を含まない場合

前記（2-1）の方法に準じて照射光を20秒照射し、硬化体を調製した。得られた硬化体の測定面を研磨した後、微小硬度計（松沢精機製MHT-1型）にてピッカース圧子を用いて、荷重100gf、荷重保持時間30秒で試験片にできたくぼみの対角線長さにより求めた。

## 【0064】

## (ii) 無機充填材を含む場合

前記（２－２）の方法に準じて照射光を 1 0 秒又は 3 0 秒間照射し、硬化体を調製した。得られた硬化体を微小硬度計（松沢精機製 M H T - 1 型）にてビッカース圧子を用いて、荷重 1 0 0 g f、荷重保持時間 3 0 秒で試験片にできたくぼみの対角線長さにより求めた。

#### 【 0 0 6 5 】

##### （４－２）曲げ強度

ステンレス製割型に硬化性組成物を充填し、ポリプロピレンフィルムで圧接した状態で、一方の面から所定時間（1 0 秒又は 3 0 秒）× 3 回、全体に光が当たるように場所を変えてトクソーパワーライトにて光照射を行った。ついで、反対面からも所定時間× 3 回の光照射を行い硬化体を得た。＃ 8 0 0 の耐水研磨紙にて、硬化体を 2 × 2 × 2 5 mm の角柱状に整え、この試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフ A G 5 0 0 0 D）に装着し、支点間距離 2 0 mm、クロスヘッドスピード 1 mm / 分で 3 点曲げ破壊強度を測定した。

#### 【 0 0 6 6 】

##### 実施例 1

重合性単量体として D - 2 . 6 E （ 7 0 重量部）、3 G （ 2 5 重量部）および U D M A （ 5 重量部）を用い、これに重合開始剤として C Q （ 0 . 3 重量部）、D M P T （ 0 . 2 5 重量部）、D M E M （ 0 . 2 5 重量部）及び T C T （ 0 . 4 重量部）を加えて暗所下にて溶解し均一溶液を得た。これに所定時間光を照射し、硬化速度と硬化体の硬度を調べた。光を 5 秒間照射したときに重合は進行しており、硬化体は十分に硬かった。また、光を 2 0 秒照射したときの硬化体は非常に硬く、ヴィッカース硬度は 1 4 であった。

#### 【 0 0 6 7 】

【表1】

No.	光重合開始剤／重量部						硬化速度			ウエハース硬度
	CQ	DMPT	DMEM	TCT	その他		5秒	10秒	15秒	
実施例1	0.3	0.25	0.25	0.4	0		○			14
実施例2	0.3	0.5	0	0.4	0		○			13
実施例3	0.3	0	0.5	0.4	0		○			11
実施例4	0.15	0.25	0.25	0.4	0		○			11
実施例5	0.3	0.25	0.25	0.2	0		○			12
比較例1	0.3	0.25	0.25	0	0		×	△	△	4
比較例2	0.3	0	0	0.4	0		×	×	△	測定不能
比較例3	0	0.25	0.25	0.4	0		×	×	×	測定不能
比較例4	0.3	0.5	0	0	DPI・BO6F5 0.4		△	○		9

重合性単量体組成: D-2.6E/3G/UDMA = 70/25/5 (重量部)

## 【0068】

## 実施例 2 ～ 5

表 1 に示した各組成の光重合開始剤と重合性単量体との均一溶液を調製した。  
実施例 1 と同様に各種試験を行った。結果を表 1 に示した。

## 【0069】

## 比較例 1 ～ 4

表 1 に示した各組成の光重合開始剤と重合性単量体との均一溶液を調製した。  
実施例 1 と同様に各種試験を行った。結果を表 1 に示した。

## 【0070】

比較例 1 はトリアジン化合物を添加しない場合であるが、わずかにゲル化する程度でほとんど重合は進行しなかった。比較例 2 はアミン化合物を添加しない場合の結果であるが、比較例 1 よりもさらに硬化は遅く、硬化体が軟らかすぎるためにヴィッカース硬度は測定不能であった。比較例 3 は  $\alpha$ -ジケトン化合物を添加しない場合の結果であるが、この場合では全く硬化は進行しなかった。さらに比較例 4 ではトリアジン化合物に替えてヨードニウム塩を添加した系を示したが、この例では他の比較例に比べてやや硬化は速いものの、実施例 1 ～ 5 よりは遅く、またヴィッカース硬度も低かった。

## 【0071】

## 実施例 6 ～ 9

D-2.6E (70 重量部)、3G (25 重量部) およびUDMA (5 重量部) からなる重合性単量体 100 重量部、無機充填材 E-1 を 140 重量部、E-3 を 60 重量部、重合禁止剤としてHQMEを0.15 重量部、及び表 2 に示す光重合開始剤からなるペースト状の各本発明の光硬化型歯科用コンポジットレジンを暗所下、メノウ乳鉢を用いて攪拌混合して調製した。上記ペーストの環境光安定性、硬化速度を評価し、光照射の所定時間を 10 秒間として得られた硬化体のヴィッカース硬度および曲げ強度を測定した。結果を表 2 に示した。

## 【0072】

【表 2】

No.	光重合開始剤/重量部				環境光安定性 秒	硬化速度			ゲイカース硬度	曲げ強度 MPa
	$\alpha$ -ジケトン	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物		5秒	10秒	15秒		
実施例6	OQ 0.2	DMPT 0.23	DMEM 0.1	TCT 0.4	35	○			35	138
実施例7	OQ 0.2	DMPT 0.45	0	TCT 0.4	25	○			32	124
実施例8	OQ 0.2	0	DMEM 0.3	TCT 0.4	45	○			26	115
実施例9	OQ 0.2	DMBE 0.5	0	TCT 0.4	30	△	○		20	91
比較例5	OQ 0.3	DMPT 0.23	DMEM 0.1	0	25	×	△	△	<5	<50
比較例6	OQ 0.3	DMPT 0.63	0	0	20	×	△	△	6	<50
比較例7	0	DMPT 0.23	DMEM 0.1	TCT 0.4	>100	×	×	×	測定不能	測定不能
比較例8	OQ 0.3	0	0	TCT 0.4	>50	×	×	×	測定不能	測定不能

重合性単量体組成: D-2.6E/3G/UDMA = 70/25/5 (重量部)

無機充填材組成: E-1/E-3 = 140/60 (重量部)

重合禁止剤: HQME = 0.15 (重量部)

## 【0073】

実施例 6～8 を比較すると、何れも環境光安定性が高く硬化速度は速いものの、芳香族アミンと脂肪族アミンを併用した実施例 6 が硬化体の硬度や曲げ強度から最もバランスが取れている。また、実施例 7 と 9 を比較すると、芳香族アミンの中でも前記一般式 (1) で示したアミン化合物を用いた場合に、より重合活性の高いことが分る。

## 【0074】

比較例 5～8

実施例 6～9 と同様に、表 2 に示す組成からなるペースト状の光硬化型歯科用コンポジットレジン を調製し、各種の物性を測定した。結果を表 2 に示した。

## 【0075】

比較例 5 および 6 はトリアジン化合物を添加しない場合であるが、何れも環境光に対する安定性が高くないにもかかわらず、照射光の照射ではほとんど硬化しなかった。このため、短時間で硬化を完結させるためにはトリアジン化合物が必須であることが分る。比較例 7 は  $\alpha$ -ジケトン化合物を添加しない場合であるが、この場合には全く硬化しなかった。また、比較例 8 ではアミン化合物を添加しない場合であるが、この場合にも全く硬化しなかった。これらのことから  $\alpha$ -ジケトン化合物とアミン化合物が必須であることが分る。

## 【0076】

実施例 10、11、比較例 9、10

表 3 に示す組成の光硬化型歯科用コンポジットレジン を調製し、光照射の所定時間を 30 秒間と十分に長くして、この時の硬化体の硬度と曲げ強度を測定した。

## 【0077】

【表 3】

No.	光重合開始剤／重量部				ヴィッカーズ硬度	曲げ強度 MPa
	$\alpha$ -ジケトン	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物		
実施例10	CQ 0.2	DMPT 0.23	DMEM 0.1	TCT 0.4	49	148
実施例11	CQ 0.2	DMPT 0.45	0	TCT 0.4	47	126
比較例9	CQ 0.3	DMPT 0.23	DMEM 0.1	0	18	88
比較例10	CQ 0.3	DMPT 0.63	0	0	21	105

重合性単量体組成:D-2.6E/3G/UDMA=70/25/5(重量部)

無機充填材組成:E-1/E-3=140/60(重量部)

重合禁止剤:HQME=0.15(重量部)

照射光照射時間:30秒

## 【0 0 7 8】

実施例は比較例に比べて硬度、曲げ強度ともに高く、照射時間を長くすることにより得られる最終的な硬化物の状態でも、従来公知の光重合開始剤を用いた場合より優れた機械的物性を有することがわかる。

## 【0 0 7 9】

実施例 1 2、1 3、比較例 1 1、1 2

表 4 に示す組成の光硬化型歯科用コンポジットレジンを調製し、各種の物性を測定した。なおヴィッカーズ硬度および曲げ強度の測定は光照射の所定時間を 1 0 秒間として得られた硬化体で行った。得られ結果を表 4 に示した。

## 【0 0 8 0】

【表 4】

実施例No.	光重合開始剤／重量部				環境光安定性 秒	硬化速度			ウイカース硬度	曲げ強度 MPa
	α-ジケトン	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物		5秒	10秒	15秒		
実施例12	CQ 0.2	DMPT 0.15	DMEM 0.05	TCT 0.4	35	○			37	155
実施例13	CQ 0.2	DMPT 0.35	0	TCT 0.4	25	○			36	148
比較例11	CQ 0.3	DMPT 0.15	DMEM 0.05	0	20	×	×	△	<5	<50
比較例12	CQ 0.3	DMPT 0.55	0	0	15	×	△	△	7	<50

重合性単量体組成: bis-GMA/3G=60/40(重量部)

無機充填材組成: E-2/E-4=160/240(重量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(重量部)



**【0081】**

重合性単量体や無機充填材の組成が変わっても、本発明の光重合開始剤は高い重合活性を示すことが分かる。

**【0082】**

実施例 14～24、比較例 13

表 5 に示す組成の光硬化型歯科用コンポジットレジンを調製し、各種の物性を測定した。なおヴィッカーズ硬度および曲げ強度の測定は光照射の所定時間を 10 秒間として得られた硬化体で行った。結果を表 5 に示した。

**【0083】**

【表 5】

実施例No.	光重合開始剤／重量部						環境光安定性 秒	硬化速度			ウィッカース硬度	曲げ強度 MPa
	$\alpha$ -ジメチル	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物	その他			5秒	10秒	15秒		
実施例14	CQ 0.2	DMPT 0.1	DMEM 0.25	TCT 0.4			40	○			30	120
実施例15	CQ 0.2	DMPT 0.35	DMEM 0.05	TCT 0.4			30	○			36	145
実施例16	CQ 0.2	DMPT 0.1	DMEM 0.05	TCT 0.4			45	○			24	115
実施例17	CQ 0.2	DMPT 0.7	DMEM 0.5	TCT 0.4			30	○			31	128
実施例18	CQ 0.1	DMPT 0.23	DMEM 0.1	TCT 0.4			55	○			23	116
実施例19	CQ 0.3	DMPT 0.23	DMEM 0.1	TCT 0.4			25	○			38	149
実施例20	CQ 0.2	DMPT 0.23	DMEM 0.1	TCT 0.2			35	○			31	123
実施例21	CQ 0.2	DMPT 0.23	DEEM 0.1	TCT 0.4			35	○			33	133
実施例22	CQ 0.2	DEPT 0.25	DMEM 0.1	TCT 0.4			35	○			32	130
実施例23	CQ 0.2	DMPT 0.23	DMEM 0.1	MBCT 0.4			35	○			30	125
実施例24	CQ 0.2	DMPT 0.23	DMEM 0.1	PBCT 0.4			30	○			33	131
比較例13	CQ 0.3	DMPT 0.45	0	0	DPI・BC6F5	0.4	20	△	○		19	90

重合性単量体組成: D-2.6E/3G/UDMA=70/25/5(重量部)

無機充填材組成: E-1/E-3=140/60(重量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(重量部)

## 【 0 0 8 4 】

実施例 1 4 ～ 2 4 より、 $\alpha$ -ジケトン化合物、アミン化合物及びトリアジン化合物の種類や配合比を変えても、本発明の光重合開始剤は高い重合活性を示すことが分かる。また、比較例 1 3 はトリアジン化合物に替えてヨードニウム塩を添加した系を示したが、実施例に比べて環境光安定性が短いにもかかわらず硬化速度が速くないことがわかる。さらに、得られた硬化体の機械的強度も低い。

## 【 0 0 8 5 】

## 【発明の効果】

本発明の光重合開始剤は、従来公知の光重合開始剤に比して、強い照射光に対して同じ硬化速度であれば、環境光（弱い光）に対する安定性が高く、逆に、環境光安定性が同等であれば遥かに速く重合硬化を完結させることができる。さらに、得られた硬化体は機械的強度が高く、歯科用充填材である光重合性コンポジットレジンとして特に好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛍光灯やデンタルライトなどの環境光に対する安定性が高く、尚且つハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器の光照射により、著しく短時間で速やかに重合が完結する光重合開始剤を提供する。しかも、この光重合開始剤を利用して高い機械的強度を有する歯科用コンポジットレジンを提供する。

【解決手段】 (A) カンファーキノン等の  $\alpha$ -ジケトン化合物、(B) N, N-ジメチル p-トルイジン、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミン化合物、及び (C) 2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン等のトリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物からなる光重合開始剤。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-068737
受付番号	50300415962
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成15年 4月23日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 3月13日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県徳山市御影町1番1号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	391003576
【住所又は居所】	東京都台東区台東1丁目38番9号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマデンタル

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 6 8 7 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 4 月 6 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 山口県徳山市御影町 1 番 1 号  
氏 名 株式会社トクヤマ

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 3 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県周南市御影町 1 番 1 号  
氏 名 株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 3 - 0 6 8 7 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 1 0 0 3 5 7 6 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 0 月 2 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号  
氏 名 株式会社 トクヤマ デンタル